Zur Kenntnis hydroaromatischer 1,2-Oxyde und 1,2-Oxyd-3-ketone

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität

zu Göttingen

vorgelegt von

Wilh. Hoffmann

aus Hildeshausen (Oldbg.)

1925

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1924.
Referent: Herr Prof. Dr. A. Kötz.

Sonderdruck aus Journ. f. prakt. Chemie
110. Bd. 3. und 4. Heft.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER MUTTER

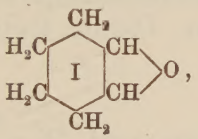
UND DEM ANDENKEN

MEINES VATERS

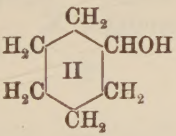
GEWIDMET

Die vorliegende Arbeit wurde im technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen von Januar 1923 bis Juli 1924 unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Kötz ausgeführt.

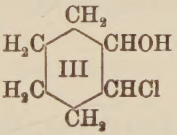
1,2-Oxyde der Cyclohexanreihe, wie z. B. das Cyclohexenoxyd-1,2, I,



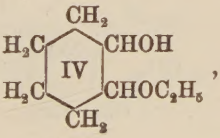
wurden auf die Umsetzung mit Wasserstoff, Halogenwasserstoff, Alkohol, Malonester und Acetessigester hin untersucht. Es handelte sich dabei um die Überführung von Oxyden in Alkohole (Cyclohexanol, II),



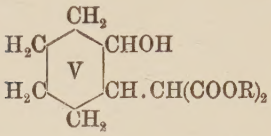
Chloralkohole (Chlor-2-cyclohexanol-1, III),



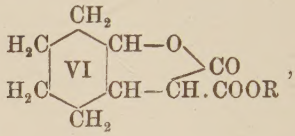
Ätheralkohole (Oxäthyl-2-cyclohexanol-1, IV),



Alkohol-malonester bzw. deren Lactone (Cyclohexanol-1-malonester-2, V),

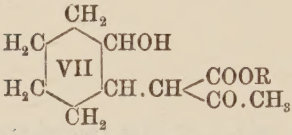


bzw.

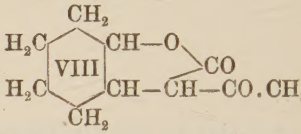


,

Alkohol-acetessigester bzw. deren Lactone (Cyclohexanol-1-acetessigester-2, VII),



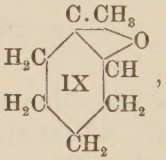
bzw.



.

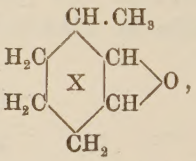
Neben dem Cyclohexenoxyd-1,2 wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen: Die drei Methylcyclohexenoxyde,

Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd, IX,



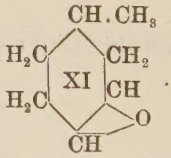
,

Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd, X,



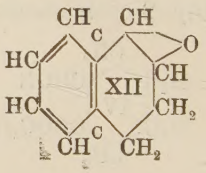
,

Δ^3-Methyl-cyclohexenoxyd, XI,

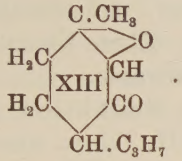


.

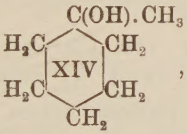
Das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII,



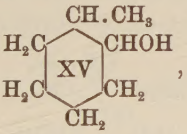
und von den 1,2-Oxyd-3-ketonen das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd oder Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexenoxyd-1,2-keton-3, XIII,



Während bei den Umsetzungen genannter Art mit dem einfachsten 1,2-Oxyd der Cyclohexanreihe nur raumisomere Stoffe erhalten werden können, ist bei der Verwendung seiner Homologen und Abkömmlinge auch mit der Bildung stellungsisomerer Stoffe zu rechnen. So können von jedem Methylcyclohexenoxyd zwei Cyclohexanolabkömmlige gebildet werden, deren Hydroxyl sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befindet. Vom Δ^1-Methyl-cyclohexenoxyd, IX, können sowohl das Methyl-1-cyclohexanol-1, XIV,



wie das Methyl-1-cyclohexanol-2, XV,



entstehen.

Die Versuche wurden hauptsächlich mit dem Δ^3-Methylcyclohexenoxyd, XI, ausgeführt, da der Beweis für die Konstitution der Reaktionsprodukte durch die Arbeiten von Kötz und seinen Schülern Kayser[1]) und Reyle[2]) erleichtert wird.

Die katalytische Reduktion[3]) der drei Methylcyclohexenoxyde IX, X, XI führte zu dem Ergebnis, daß die Methylgruppe in bezug auf den Oxydsauerstoff eine abstoßende Wirkung ausübt. In bedeutend größerer Ausbeute

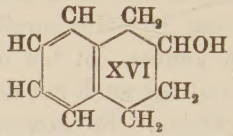
[1]) Diss. Kayser, Göttingen 1906.

[2]) Diss. Reyle, Göttingen 1925.

[3]) Sabatier, Die Katalyse, 1914, S. 80, Reduktion von Cyclohexenoxyd.

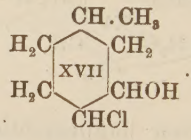
entstanden stets diejenigen Methylcyclohexanole, deren Hydroxylgruppe sich am weitesten von der Methylgruppe entfernt befindet. Zu erwähnen ist, daß sämtliche erhaltenen Methylcyclohexanole[1]) — deren nähere Kenntnis wir Skita verdanken — in der Transform auftraten.

Die katalytische Reduktion des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyds, XII, führte nur zu dem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthol-2 (β-Tetralol), XVI,



Die Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an das Cyclohexenoxyd führte zu dem Chlor-2-cyclohexanol-1, III, dessen Eigenschaften mit denen des von Markownikoff[2]) und Reyle[3]) aus Cyclohexen und unterchloriger Säure erhaltenen Chlorhydrins übereinstimmten.

Durch Anlagerung von Chlorwasserstoffgas an das Δ^3-Methylcyclohexenoxyd, XI, entstand ein Methyl-1-chlorcyclohexanol, das die physikalischen Eigenschaften der von Markownikoff und später von Reyle aus dem Δ^3-Methylcyclohexen und unterchloriger Säure erhaltenen zeigte. Reyle erkannte es als Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3, XVII,



Aus Δ^3-Methylcyclohexenoxyd und Chlorwasserstoff entstand in der Hauptsache das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3, XVII, als Nebenprodukt das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4. Es gelang nämlich, aus den Methyl-1-chlorcyclohexanolen über die Methyl-1-cyancyclohexanole die Methyl-1-cyclohexanol-4-carbonsäure-3 vom Schmp. 113° [Lit.[4]) 114°] und die Methyl-1-cyclohexen-3-carbonsäure-4 vom Schmp. 134°, die sich aus

[1]) Skita, Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1319.
[2]) Ann. Chem. **336**, 310 (1904).
[3]) Diss. Reyle, Göttingen 1925.
[4]) Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1377.

der Methyl-1-cyclohexanol-3-carbonsäure-4 unter Abspaltung von Wasser bildet, zu erhalten.

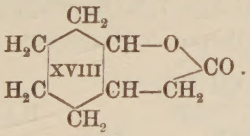
Die Addition von Alkohol an 1,2-Oxyde der Cyclohexanreihe wurde untersucht, um festzustellen, ob bei der Anlagerung von Natriummalonester in alkoholischer Lösung die Anwesenheit des Alkohols zu den Oxyäthern, IV, als Nebenprodukten führen könne.

Außerdem sollten die gebildeten Oxyäther zur Darstellung von Ketonäthern dienen. Diese waren bisher nur aus den Chlorketonen über die Oxyketone zu erhalten.

Cyclohexenoxyd gab sowohl mit Alkohol wie mit Natriumalkoholat den Monoäther des 1,2-Cyclohexandiols, IV, dessen Überführung in Oxyäthyl-1-cyclohexanon-2 ebenfalls gelang.

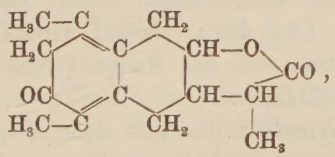
Bei der Umsetzung des Chlor-1-cyclohexanols-2 mit Natriumäthylat zu Oxäthyl-1-cyclohexanol-2, die direkt oder über zuerst gebildetes Oxyd verlaufen kann, waren die Ausbeuten gering.

Die Anlagerung von Malonester und Acetessigester in Form ihrer Natriumverbindungen an Cyclohexenoxyd, I, und Methyl-1-cyclohexenoxyd-3,4, XI, bezweckte die Bildung von Lactonestern, VI, bzw. von Acetyllactonen, VIII, und Lactonen,



XVIII. Diese Stoffe sollten unter anderem auf ihre Wirkung als Wurmmittel untersucht werden.

Für die Untersuchungen in dieser Richtung lag folgender Gedankengang zugrunde: Im Santonin[1]),



dem Abkömmling eines Hexahydromethylnaphthalins ist die Anwesenheit einer Lacton- und Ketongruppe mit Sicherheit

[1]) E. Schmidt, Pharm. Chem., II, org. Chem., 2. Abt., S. 2010 (1923).

nachgewiesen. Aus dem Tetrahydronaphthalinderivat, dem 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII, und Malonester war ein Lactonester bzw. Lacton ohne Ketongruppe, aus ihm und Acetessigester ein Ketonlacton zu erwarten.

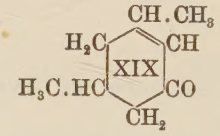
Diese Versuche verliefen, wie weiter unten und im experimentellen Teil gezeigt wird, in anderer Richtung. Deshalb wurden monocyclische hydroaromatische Oxyde mit Malonester und Acetessigester angesetzt. Umsetzungen dieser Art gelangen. Das Lacton des Cyclohexanolmalonesters, VI, zeigte eine dem Santonin ähnliche Wirkung; im Lacton vom Cyclohexanonacetessigester, VIII, lag sie in gesteigertem Maße vor.

Neben diesem Acetyllacton mit dem Carbonyl in der Seitenkette des heterocyclischen Systems sollten Versuche zu Stoffen führen, die die Carbonylgruppe im carbocyclischen System aufweisen. Es galt, die Abhängigkeit der Wirkung von der Stellung der Carbonylgruppe zu prüfen.

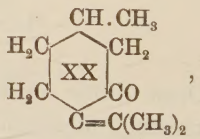
Zu diesem Zwecke sollte ein 1,2-Oxyd-3-keton der hydroaromatischen Reihe mit Malonester umgesetzt werden.

Die Bildung derartiger Oxydketone, die Weitz[1]) aus nicht cyclischen Ketenonen, wie Benzalaceton, mittels Wasserstoffsuperoxyd erhalten hat, hatte bei der Verwendung von cyclischen Ketenonen ihre Schwierigkeiten.

Die Überführung von 1,5-Dimethylcyclohexen-1-on-3, XIX, und von $\Delta^{1(8)}$-p-Menthenon-3 (Pulegon), XX,



und



,

in die entsprechenden Oxydketone mißlang. Δ^1-p-Menthenon-3 gab das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd, XIII. Die Ausbeuten waren bisweilen klein. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Destillation sich das Ausgangsmaterial und Sauerstoff sehr leicht zurückbilden.

Über die Wirkung des aus dem Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd und Natriummalonester erhaltenen Ketonlactonesters als Wurmmittel sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

---

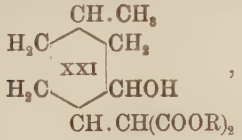
[1]) Ber. 54, 33 (1921).

Von bicyclischen Oxyden wurden, wie schon oben erwähnt, das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XII, mit Malonester umzusetzen versucht. Wie aus dem experimentellen Teile näher zu ersehen ist, ließ sich das gesteckte Ziel nicht erreichen. Beobachtet wurde vielmehr die Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester, sowie die Polymerisation des Oxyds und seine Umlagerung in β-Tetralon.

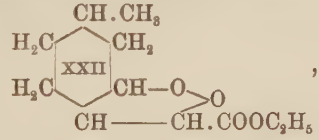
Die Anlagerung von Malonester an 1,2-Oxyde interessierte aber nicht nur in bezug auf die Leichtigkeit der Umsetzungen und die pharmakologische Wirkung der Reaktionsprodukte, sondern auch wegen der Beantwortung der Frage, an welche Kohlenstoffatome treten einerseits der Wasserstoff mit dem Oxydsauerstoff als Hydroxyl und andererseits der Malonesterrest.

Das Additionsprodukt von Malonester an Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd wurde näher untersucht, um festzustellen, ob und in welchen Mengen sich Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4 und Methyl-1-cyclohexanol-4-malonester-3 bzw. deren Lactonester bilden.

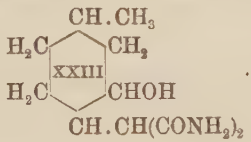
Das Ergebnis der Untersuchung war, daß dieAddition zu Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, XXI, führt. Der sich schnell aus diesem bildende Lactonester, XXII, wurde in das Methyl-1-cyclohexanol-3-malondiamid-4, XXIII, verwandelt.



,



,

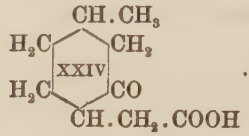


.

Aus diesem wurde das Dikaliumsalz der Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäure-4 und daraus durch Oxydation die Methyl-1-cyclohexanon-3-malonsäure-4 dargestellt.

Diese Säure ging unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die Methyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-4, XXIV, über, die durch das Semicarbazon des Methyl-1-cyclohexanon-3-essigesters-4

charakterisiert wurde. Diesen Ester erhielt Kayser[1]), als er Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4 und Bromessigester zu



Methyl-1-cyclohexanon-3-carbonester-4-essigester-4 umsetzte und diesen β-Ketonester der Ketonspaltung unterwarf.

Versuche.

Darstellung des Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyds, XI.

Aus 50 g Methyl-1-cyclohexanol-2 vom Siedep. 166,5—169° wurde mittels Kaliumbisulfat[2]) oder mittels verdünnter Schwefelsäure (1 : 3)[3]) Wasser abgespalten. Es wurde in der Hauptsache (21 g) Methyl-Δ^1-cyclohexen[4]) vom Sdp. 110—112° und $d_{18} = 0{,}810$ erhalten, das in quantitativer Ausbeute das Nitrosat vom Schmp. 106—108° bildete. Aus 15 g Methyl-Δ^1-cyclohexen wurden mittels Benzopersäure 8 g reines Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyd vom Sdp. 137—139° und der Dichte $d_{20} = 0{,}928$ erhalten.

Katalytische Hydrierung des Methyl-Δ^1-cyclohexenoxyds zu dem 2^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol.

7 g wurden in 45 ccm Eisessig gelöst und mit Palladiumschwarz als Katalysator hydriert. Nach 7 Stunden waren 1250 ccm Wasserstoff anstatt der berechneten 1358 ccm aufgenommen worden. Der Inhalt der Ente wurde mit viel Wasser versetzt, die wäßrige Lösung mit Natriumacetat ausgesalzen und mit Äther ausgeschüttelt. Der entsäuerte und mit Natriumsulfat getrocknete Auszug wurde destilliert.

Die Siedepunkte der in Betracht kommenden Methylcyclohexanole bzw. die Schmelzpunkte ihrer Phenylurethane sind folgende:[5])

2^c,1^t-Methylcyclohexanol, Sdp. 166,2—166,7°; Schmp. des Urethans 105°;
Methyl-1-cyclohexanol-1, „ 156—157°; „ „ „ 24°.

[1]) Diss. Göttingen 1906.
[2]) Wallach, Ann. Chem. **359**, 307 (1908).
[3]) Senderens, Chem. Zentralbl. **1924**, I, 1367.
[4]) Nametkin, Ber. **56**, 1807 (1923).
[5]) Skita, Chem. Zentralbl. **1923**, I, 1319.

Es wurden 3 g vom Sdp. 165—168°, 2,5 g vom Sdp. 205 bis 220° erhalten. Die hohen Siedepunkte der 2. Fraktion ließen vermuten, daß Acetate von Methylcyclohexanolen vorliegen. Vorsichtiges Erwärmen der höheren Fraktion mit Natronlauge und Weiterverarbeiten des ätherischen Auszuges führte zu 1,5 g vom Sdp. 166—168°. Die Phenylurethane der Fraktionen 165—168° und 166—168° zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther den Schmp. 104—105°. Die katalytische Reduktion hatte also ausschließlich zu 2^c-Oxy-1^t-cyclohexanol geführt.

Darstellung des Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyds, X.

15 g Methyl-1-cyclohexanol-3 vom Sdp. 171—173° wurden mit 8 g Phosphorsäureanhydrid auf wenig über 100° erhitzt. Es wurden etwa 10 g reines Methylcyclohexen erhalten, das den Sdp. 105—106° und die Dichte $d_{20} = 0{,}805$ zeigte. Diese Daten und der Umstand, daß sich kein Nitrosat vom Methyl-Δ^1-cyclohexen bildet, das sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet und den Schmp. 106—108° zeigt, sprechen für das Vorliegen des Methyl-Δ^2-cyclohexens.[1]) Aus 8 g erhielt ich mittels Benzopersäure etwa 5,5 g reines Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyd vom Sdp. 143—144° und der Dichte d = 0,930.

0,1222 g gaben 0,3352 g CO_2 und 0,1193 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_{12}O$:		Gefunden:
C	75,0	74,81 %
H	10,7	10,92 „ .

Katalytische Reduktion des Methyl-Δ^2-cyclohexenoxyds zu 3^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol und 2^c-oxy-1^t-Methylcyclohexanol.

5 g Oxyd wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz als Katalysator geschüttelt. Nach 5 Stunden waren 920 ccm anstatt der berechneten 970 ccm aufgenommen. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation erhielt man etwa 1 g vom Sdp. 165—167° und 2,5 g vom Sdp. 170 bis 173°. Das Phenylurethan der niederen Fraktion schmolz bei

[1]) Wallach, Ann. Chem. 289, 343 (1896); 329, 369 (1903).

104°. Der Schmelzpunkt des Phenylurethans des 2°-oxy-1°-Methylcyclohexanols liegt bei 105°. Das Phenylurethan der höheren Fraktion schmolz bei 95—96°, was auf das Vorliegen des Phenylurethans (Schmp. 96—97°) des 3°-oxy-1°-Methylcyclohexanols vom Sdp. 171,5—172,5 schließen läßt.

Katalytische Reduktion des Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyds, XI, zu 4°-oxy-1°-Methylcyclohexanol und 3°-oxy-1°-Methylcylohexanol.

Zunächst wurden 1 g Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd[1], XI, vom Sdp. 145—146°, bei Gegenwart von Palladium, das auf Tierkohle niedergeschlagen ist, mit Wasserstoff reduziert. Für die vollständige Umsetzung der Oxydmenge in Methylcyclohexanole, die nach Skita[2] in vier isomeren Formen auftreten können:

4°-oxy-1°-Methyl:	Sdp. 172,8—173,5°;	Schmp. des Phenylurethans	124—125°,
4°-oxy-1°-Methyl;	„ 173,5—173,8°;	„ „ „	98°,
3°-oxy-1°-Methyl;	„ 171,5—172,5°;	„ „ „	96—97°,
3°-oxy-1°-Methyl;	„ 174,6—175°;	„ „ „	91°,

sind 194 ccm Wasserstoff nötig; es wurden aber nur 75 ccm aufgenommen. Bei einem zweiten Versuche wurden Palladiumschwarz als Katalysator und Eisessig als Lösungsmittel verwendet. 1 g Oxyd nahm hierbei 190 ccm auf; 10 g nach 6 Stunden 1625 anstatt 1940 ccm. Die Aktivierung des Katalysators führte zu keinem besseren Ergebnis. Die weitere Behandlung geschah wie oben. Nach dreimaliger fraktionierter Destillation wurden 2 g vom Sdp. 170—173° und etwa 6 g vom Sdp. 173—175° erhalten. Der Kolbenrückstand bestand aus Verharzungsprodukten. Durch die vorgenommene Trennung erschien es möglich, auf Grund der Verschiedenheit in den Siedepunkten einen Alkohol (3°-oxy-1°-Methylcyclohexanol) von den anderen Isomeren abzuscheiden.

Da die Methylcyclohexanole sich durch ihre Phenylurethane gut fraktionieren lassen, wurde ein Teil der beiden Fraktionen, 170—173° und 173—175°, mit der berechneten Menge Phenylisocyanat versetzt.

Die Krystalle der höheren Fraktion zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den einheitlichen Schmelzpunkt

[1] Diss. Reyle, Göttingen 1925.
[2] Chem. Zentralbl. 1923, I, 1319.

125° des Phenylurethans vom 4ᶜ-oxy-1ᵗ-Methylcyclohexanol. Die Krystalle der niederen Fraktion schmolzen zwischen 103 und 107°. Durch fraktionierte Krystallisation erhielt man zunächst das Phenylurethan des 4ᶜ-oxy-1ᵗ-Methylcyclohexanols vom Schmp. 125° und dann des 3ᶜ-oxy-1ᵗ-Methylcyclohexanols vom Schmp. 95—96°.

Katalytische Reduktion des 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyds, XII, zu β-Tetrahydronaphthol, XVI.

Die Reduktion des Oxyds[1]) verlief am besten, wenn sie in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz als Katalysator unternommen wurde. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte in der Kälte sehr schnell und entsprach nicht ganz einem Mol. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Abfiltrieren des Palladiums sofort der Destillation unterworfen. Unter einem Druck von 15—20 mm ging bei 135—145° das β-Tetrahydronaphthol über, das durch sein Phenylurethan vom Schmp. 98—99° charakterisiert wurde.

Die Darstellung des Methyl-1-chlor-4-cyclohexanols-3, XVII, und Methyl-1-chlor-3-cyclohexanols-4 aus dem Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, XI, und Chlorwasserstoff.

Nach Reyle[2]) ist das aus Methyl-Δ^3-cyclohexen und unterchloriger Säure entstehende Methylchlorcyclohexanol das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3.[3])

Die Addition von Chlorwasserstoff an das Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd führte, wie aus folgenden Betrachtungen hervorgeht, in der Hauptsache ebenfalls zu dem Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3. Daneben entstand in geringen Mengen das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4.

30 g Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd wurden sehr langsam in 300 g bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigten Äther eingetragen und dabei die Temperatur von −6° eingehalten.[4]) Darauf wurde der Äther im trockenen Luftstrom

[1]) Strauss, Ber. **54**, 58 (1921).
[2]) Diss. Göttingen 1925.
[3]) Markownikoff, Ann. Chem. **336**, 310 (1904).
[4]) Michael, Ber. **39**, 2793 (1906).

bei geringer Wärmezufuhr verdampft und der Rückstand im Vakuum bei 15 mm Druck destilliert. Die Ausbeute betrug 31 g eines Methylchlorcyclohexanols, das unter 15 mm Druck bei 93—97° siedete und die Dichte $d_{20} = 1{,}1060$ zeigte. Markownikoff und Reyle gaben den Siedepunkt bei 15 mm zu 95° und die Dichte $d_{20} = 1{,}1070$ an.

Zur Feststellung der Konstitution wurden 30 g Chlorhydrin in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Kaliumcyanid in 100 ccm Wasser $2^1/_2$ Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschah nach den Angaben von Reyle (a. a. O.). Es wurden 17 g Methylcyancyclohexanol vom Sdp. 142—147° erhalten. Reyle gibt den Sdp. 143—146° an. 15 g davon wurden mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Gefäß 9 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Verarbeitung der Verseifungsprodukte geschah nach den Angaben von Reyle. Durch Vakuumdestillation bei 20 mm Druck wurden erhalten:

1. etwa 1 g vom Sdp. 133—140° und Schmp. 113°,
2. wenige Tropfen vom Sdp. 141—150°,
3. 4 g vom Sdp. 164—170° und Schmp. 134°.

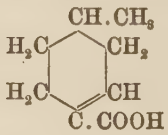
0,1531 g des Stoffes vom Schmp. 134° gaben 0,3845 g CO_2 und 0,1204 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	68,6	68,49 %
H	8,6	8,79 „ .

0,1321 g des Stoffes vom Schmp. 113° gaben 0,2936 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	60,8	60,62 %
H	8,8	8,56 „ .

Die Analyse und der Schmp. 134° des Stoffes der dritten Fraktion stimmt auf die Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure,



Der Mischschmelzpunkt erweist sich identisch mit dem Schmp. 134° der von Reyle erhaltenen Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure. Reyle erhielt diese Säure, vom Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3

ausgehend, über das Methyl-1-cyan-4-cyclohexanol-3 aus der Methyl-1-cyclohexanol-3-carbonsäure-4 (Hexahydro-*m*-kresotinsäure) unter Abspaltung von Wasser. Reyle charakterisierte sie durch die Reduktion zur cis-trans-Methyl-1-cyclohexancarbonsäure-4 (Hexahydro-*p*-toluylsäure[1]) vom Schmp. 108–109° und bewies dadurch, daß das aus Methyl-Δ^3-cyclohexen und unterchloriger Säure gebildete Methyl-chlor-cyclohexanol das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3 ist. Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 hätte zu Hexahydro-*m*-toluylsäure führen müssen; sie kommt nicht in Betracht, da sowohl ihre Cis- wie ihre Transform Flüssigkeiten sind. Die cis-Hexahydro-*p*-toluylsäure ist auch eine Flüssigkeit. Bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff an das Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd bildet sich — wie aus obigem hervorgeht — ebenfalls das Methyl-1-chlor-4-cyclohexanol-3.

Daneben entsteht aber auch das Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 in kleinen Mengen. Die Analyse und der Schmp. 113° des Stoffes der ersten Fraktion stimmt nämlich auf die d,l-Methyl-1-cyclohexanol-4-carbonsäure-3[2]) (Hexahydro-*p*-kresotinsäure) vom Schmp. 114°, die nur aus dem Methyl-1-chlor-3-cyclohexanol-4 über das Methyl-1-cyan-3-cyclohexanol-4 entstanden sein kann. Andere bekannte isomere Methylcyclohexanolcarbonsäuren kommen wegen ihrer abweichenden physikalischen Eigenschaften nicht in Betracht.

Die Darstellung des Oxäthyl-2-cyclohexanols-1, IV, aus Cyclohexenoxyd, I, und Alkohol.

Längeres Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Cyclohexenoxyd am Rückflußkühler führte nicht zum Ziele. Achtstündiges Erhitzen von 10 g Cyclohexenoxyd mit Alkohol im Autoklaven auf 150° ergaben etwa 2,5 g Oxäthyl-2-cyclohexanol-1. Ein brauchbares Verfahren zur Darstellung beruht auf der Verwendung von Natriumalkoholat. 20 g Cyclohexenoxyd wurden mit einer Lösung von Natriumalkoholat, die aus 6 g Natrium und 60 ccm absolutem Alkohol bereitet war,

[1]) Einhorn u. Willstätter, Ann. Chem. 280, 160 (1894), geben 110—111° an.

[2]) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1377.

6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten schied sich eine feste Masse aus. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum bei 25 mm Druck und 30° abdestilliert und der Rückstand in 10 prozent. Schwefelsäure eingetragen. Es schied sich ein hellbraunes Öl ab, das ausgesalzen und ausgeäthert wurde. Der über Natriumsulfat getrocknete Auszug wurde im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert. Innerhalb 80—90° gingen 18 g über. Die Analyse einer Fraktion von 85—87° ergab die Daten eines Monoäthyläthers des 1,2-Cyclohexandiols.

0,1325 g gaben 0,3241 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	66,7	66,71 %
H	11,1	11,1 „ .

$d_{17} = 0{,}979$.

Die Oxydation des Oxäthyl-2-cyclohexanols-1 zu Oxäthyl-2-cyclohexanon-1.

1. Versuch: In einem Rundkolben wurden 9 g Oxyäther tropfenweise unter Rühren und guter Kühlung zu einer Mischung von 6,2 Kaliumbichromat, 8,3 Schwefelsäure und 28,5 Wasser gegeben. Die Temperatur wurde unter 35° gehalten. Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug ergab bei der Destillation im Vakuum bei 17 mm Druck die Fraktion 89—97°. Da der bei 137—138° schmelzende Ketonäther[1]) nicht auskrystallisierte und die auch für Ketonäther charakteristische Osazonbildung nur teilweise eintrat, war die Umsetzung nicht vollständig vor sich gegangen. Weitergehende Oxydation ist nicht beobachtet worden, da die Bildung eines Silbersalzes ausblieb.

Bei dem zweiten Versuche mit 14 g Oxyäther wurde vor der Ausätherung eine Wasserdampfdestillation vorgenommen und das Destillat wie auch der Rückstand gesondert ausgeäthert. Aus dem Destillat konnten bei 40 mm 4 g vom Sdp. 115 bis 118° erhalten werden. Der Ketonäther krystallisierte nicht aus, ein Silbersalz konnte nicht erhalten werden, obwohl das Destillat sauer reagierte. Die Bildung des Osazons vom Schmp.

[1]) Diss. Sirringhaus, Göttingen 1912, S. 34 und Diss. Elling, Göttingen 1922.

149—150° zeigte das Vorliegen des Ketonäthers an, da der Oxyäther kein Osazon gibt. Die Analyse der Fraktion 115—118° ließ das Vorhandensein eines Gemisches von Oxyäther und Ketonäther vermuten.

Aus dem ätherischen Auszug, der aus dem Rückstande von der Wasserdampfdestillation erhalten wurde, krystallisierten nach dem Abdestillieren des Äthers 7 g eines Stoffes in feinen Blättchen aus, der nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 137 bis 138° des Cyclohexanon-1-oxäthyls-2 zeigte.

0,1256 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,1130 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	67,6	67,4 %
H	9,8	10,06 „ .

Über die Bildung von Oxäthyl-2-cyclohexanol-2 bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Chlor-2-cyclohexanol-1, III.

Der Versuch, die Umsetzung durch Erhitzen der beiden Stoffe in alkoholischer Lösung zu erreichen, schlug fehl. Als 20 g Chlor-2-cyclo-hexanol-1 vom $Sdp._{15}$ 83° mit einer Auflösung von 4 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol 12 Stdn. lang im Autoklaven auf 140—150° erhitzt wurden, gelang es bei der Verarbeitung, wie sie bei der Umsetzung von Cyclohexenoxyd und Natriumäthylat stattgefunden hatte, neben unverändertem Chlor-1-cyclohexanol-2 14 g Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 vom Sdp. 85—89° zu erhalten.

0,1432 g gaben 0,3492 g CO_2 und 0,1440 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	66,7	66,51 %
H	11,1	10,95 „ .

Die Anlagerung von Alkohol an Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, XI.

Die Versuche wurden wie bei dem Cyclohexenoxyd ausgeführt. In sehr guter Ausbeute wurde ein Stoff vom $Sdp._{15}$ 90—93° und der Dichte $d_{18} = 0{,}986$ gefunden. Das Analysenergebnis stimmte auf einen Monoäthyläther des Methyl-1-cyclohexandiols-3,4, der in mehreren isomeren Formen vorliegen kann.

0,1362 g gaben 0,3408 g CO_2 und 0,1408 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:		Gefunden:
C	68,3	68,24 %
H	11,4	11,56 „ .

Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd. Darstellung des Lactons vom Cyclohexenol-1-malonester-2, V.

18 g Cyclohexenoxyd vom Sdp. 132° wurden mit 32 g Natriummalonester in wenig alkoholischer Lösung über freier Flamme $^3/_4$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Hauptmenge und nach weiterem einstündigen Erwärmen wurde die Masse beim Abkühlen vollkommen fest. Beim Eintragen in auf Zimmertemperatur gehaltene 5 prozent. Schwefelsäure schied sich ein dunkelbraunes Öl ab.

Der mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Auszug gab nach dem Abdestillieren des Äthers mit Eisenchlorid noch eine kirschrote Färbung, die auf das Vorhandensein von Cyclohexenoxyd oder durch Selbstkondensation von Natriummalonester entstandenen Phloroglucintricarbonsäureester schließen ließ.

Bei der Destillation unter 15—20 mm Druck wurden die Fraktionen 50—100°, 100—150° und 150—200° aufgefangen. Nur sehr geringe Teile verharzten zu einer braunen Masse. Alle drei Fraktionen zeigten die kirschrote Färbung mit Eisenchlorid, die dritte Fraktion am schwächsten. Die dritte Fraktion wurde nochmals unter 14—15 mm Druck destilliert. 4 g vom Sdp. 155—175° und 8 g vom Sdp. 175—190° gingen über. Die höhere Fraktion zeigte keine Rotfärbung mit Eisenchlorid mehr. Die Analyse dieser Fraktion von der Dichte $d_{17} = 1{,}0735$ zeigte, daß der Lactonester der Cyclohexanol-1-malonsäure-2 vorlag.

0,1410 g gaben 0,3225 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$:		Gefunden:
C	62,3	62,38 %
H	7,5	7,34 „ .

Die weitere Untersuchung dieses Stoffes unterblieb, da von Coffey[1]) eine Arbeit darüber veröffentlicht wurde.

[1]) Rec. trav. chim. 42, 401 (1923); Chem. Zentralbl. 1923, III, 391.

Über seine Gewinnung aus Chlor-1-cyclohexanol-2 und Natriummalonester ist zu berichten, daß die Umsetzung sich nur bei höheren Temperaturen unter Druck verwirklichen läßt. 22 g Chlorcyclohexanol und 17 g Natriummalonester in alkoholischer Lösung ergaben nach 12 stündigem Erhitzen auf 140—150° im Autoklaven neben viel Ausgangsmaterial nur 2 g Lactonester vom Sdp. 170—180°, der noch chlorhaltig war.

Einwirkung von Natriummalonester auf Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd, XI. Darstellung des Lactons vom Methyl-1-cyclohexanol-3-malonester-4, XXII.

20 g Methyl-Δ^3-cyclohexenoxyd gaben nach dem beim Cyclohexenoxyd mitgeteilten Verfahren 19 g Lactonester vom $Sdp._{15}$ 183—185° und der Dichte $d_{17} = 1{,}0853$.

0,1299 g gaben 0,3068 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4$:		Gefunden:
C	63,7	64,01 %
H	7,9	8,25 „ .

Zur Charakterisierung und Konstitutionsermittlung des Lactonesters $C_{12}H_{18}O_4$ wurden folgende Versuche angestellt: Der Lactonester wurde mit einer alkoholischen gesättigten Ammoniaklösung versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Die sich bildenden harten weißen Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und zeigten den Schmp. 225—226° des Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäurediamid-4, XXIII.

0,1103 g gaben 12,7 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2O_3$:		Gefunden:
N	13,1	13,29 % .

10 g Diamid wurden mit 100 ccm einer 10prozent. alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd auf 60° erwärmt. Unter Ammoniakentwicklung trat die Reaktion sofort ein und es konnten 12 g Kaliumsalz erhalten werden.

7 g Kaliumsalz wurden in eiskaltem absoluten Äther suspendiert und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Äther bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten eines trockenen Luftstromes verdampft. Es blieb ein viscoses, dunkelbraunes Öl zurück, das in der Kältemischung zu einer krystallinen öligen

Masse erstarrte. Die mit Äther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 96—99°. Erhitzte man die Masse schnell auf 90°, so bildete sich unter Kohlendioxydentwicklung ein zähes Öl, von dem bei der Abkühlung auf −5° nur ein sehr geringer Teil krystallin erhalten werden konnte. Die mit Äther gewaschenen Krystalle zeigten den Schmp. 104—106°. Zur Analyse reichte die Stoffmenge nicht aus. Das Öl zeigte den $Sdp._{16}$ 143—149° und erwies sich als das Lacton der Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4.

0,1001 g gaben 0,2562 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	70,1	69,83 %
H	9,1	9,21 „ .

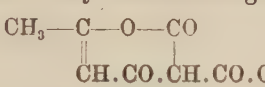
Es galt, aus dem Lactonester der Methyl-1-cyclohexanol-3-malonsäure-4 zu der Methyl-1-cyclohexanon-3-essigsäure-4 zu gelangen, da deren Eigenschaften von Kötz und Kayser[1]) charakterisiert waren. Man konnte hoffen, von dem oben erwähnten Lacton der Methyl-1-cyclohexanol-3-essigsäure-4 über deren Kaliumsalz oder vom methyl-1-cyclohexanol-3-malonsauren Kalium durch Oxydation zum Ziele zu gelangen. Es wurde der letztere Weg eingeschlagen.

5 g des Kaliumsalzes wurden mit der entsprechenden Menge einer einprozent. Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung oxydiert. Es trat sofort Entfärbung ein. Nach dem Abfiltrieren des Manganschlammes wurde die wäßrige Lösung angesäuert, um die Methyl-1-cyclohexanon-3-malonsäure-4 zu erhalten. Aussalzen, Ausäthern und Abdestillieren des Äthers führte zu einem dunkelbraunen Öle, das — da nur kleine Mengen vorlagen — nicht fraktioniert und analysiert, sondern sofort auf 85° erhitzt wurde. Unter Kohlendioxydabspaltung bildete sich die Methylcyclohexanon-3-essigsäure-4, XXIV, die sich infolge der schon früher erwähnten geringen Neigung zum Krystallisieren nur durch das Semicarbazon ihres mittels Alkohol und Chlorwasserstoffgases hergestellten Esters charakterisieren ließ. Der Schmelzpunkt des Semicarbazons lag bei 114—117°, Kötz und Kayser fanden ihn bei 116°.

[1]) Diss. Kayser, Göttingen 1906.

Einwirkung von Natriumacetessigester auf Cyclohexenoxyd. Darstellung des Lactons der Cyclohexanol-1-acetessigsäure-2, VI.

Die Addition von Natriumacetessigester an Cyclohexenoxyd zwecks nachfolgender Lactonbildung führte bei vielen Versuchen zur Dehydracetessigsäure,



$C_8H_8O_4$,

als Hauptprodukt. Folgende Versuchsanordnung führte, wenn auch in schlechter Ausbeute, zum Ziele. 15 g Cyclohexenoxyd wurden in wenig Alkohol gelöst und bis fast zum Sieden erhitzt; hierzu wurden allmählich 25 g auf 70° erwärmter Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Nach achtstündigem Erhitzen am Rückflußkühler schied sich beim Erkalten eine halbfeste Masse aus, die nach dem Verfahren, das bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd erprobt war, weiter verarbeitet wurde.

Unter 15 mm Druck wurden die drei Fraktionen 74—80°, 120—150° und 150—200° aufgefangen. Die höchste Fraktion krystallisierte im Kühlrohr und wurde an ihrem Schmp. 108° und der Orangefärbung mit Eisenchlorid als Dehydracetessigsäure erkannt.

Die mittlere Fraktion wurde unter 15 mm Druck in die drei Fraktionen: I. 100—120°, II. 120—140° und III. 140 bis 147° zerlegt.

Die Fraktion I bestand aus Cyclohexenoxyd und Acetessigester. Aus einer Analyse der Fraktion II Schlüsse zu ziehen, war nicht möglich, aus der Fraktion III wurden etwa 1,5 g vom Sdp. 142—147° isoliert; eine Analyse davon stimmte annähernd auf das Lacton.

0,1078 g gaben 0,2593 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	65,9	65,6 %
H	7,7	8,0 „ .

Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab für:

0,1543 g in 14,35 g Benzol (kryoskopisch) $\Delta = 0{,}343°$.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	182	175.

Um die Einwirkung von Natriumäthylat und Natriummalonester auf bicyclische Oxyde zu studieren, wurde das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XVI, in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wenn auch die Additionen im Gegensatz zu den monocyclischen Oxyden sich nicht verwirklichen ließen, sollen die Versuchsergebnisse wegen einiger interessanter Beobachtungen hier mitgeteilt werden.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf das Oxyd verlief ergebnislos. Neben dem Ausgangsmaterial konnten nur Verharzungsprodukte beobachtet werden.

Die Einwirkung von Natriummalonester auf das 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1,2-oxyd, XVI.

15 g Oxyd wurden mit 18,35 g Natriummalonester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade einmal 2 Stunden, das andere Mal 4 Stunden erwärmt. Das Verhältnis von Natrium zu Alkohol war 1 : 20. Nach dem Erkalten schied sich ein Teil als feste Masse aus, für deren Weiterverarbeitung das Verfahren benutzt wurde, das bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Cyclohexenoxyd Verwendung fand. Das Ergebnis war: Ausgangsmaterial und Verharzungsprodukte. Bei einem der weiteren Versuche war das Verhältnis von Natrium zu Alkohol 1 : 10 und an die Stelle des Erwärmens auf dem Wasserbade trat zweistündiges Kochen am Rückflußkühler. Das Ergebnis war: Alkohol, Malonester, Oxyd und Verharzungsprodukte.

Bei einem anderen Versuch war das Verhältnis von Natrium zu Alkohol 1 : 20. Die Masse wurde 7 Stunden auf 150° im Autoklaven erhitzt. Bei der Destillation wurden die Fraktionen 35—105° (16 mm), 134—160° (15 mm), 160—200° (12 mm) erhalten. Der Rest waren Harze. Die im Kühlrohr erstarrenden Mengen erwiesen sich als Phloroglucintricarbonsäureester, im Äther lösliche Nadeln vom Schmp. 104°. Bei nochmaliger Destillation der mittleren Fraktion wurden bei 4 mm Druck die Fraktionen I 100—110°, II 110—120° und III 120—130° aufgefangen. Malonester enthielten die Fraktionen nicht. Die Siedepunkte, $Sdp._{11}$ 129° von α-Tetralon und $Sdp._{11}$ 132° von β-Tetralon, ließen eine Umlagerung des Tetralinoxyds in diese Ketone vermuten. Die für das β-Tetralon [1])

[1]) Ber. 54, 60 (1921).

charakteristische Farbreaktion wurde erhalten; als nämlich die ätherische Lösung mit wäßriger Natronlauge unterschichtet und nach Zugabe einiger Tropfen Alkohol geschüttelt wurde, trat die indigoblaue Farbe auf. In allen drei Fraktionen befand sich β-Tetralon — in der dritten am meisten —, das durch die Bildung des β-Tetralonoxims[1]) vom Schmp. 86,5—87,5° nachgewiesen wurde.

Bei nochmaliger Destillation der höchsten Fraktion (160—200°, 12 mm) wurden bei 4 mm Druck die Fraktionen α) 140—155°, β) 155—165° und γ) 165—185° aufgefangen. Die Analysenergebnisse der γ-Fraktion ließen ebensowenig Schlußfolgerungen zu, wie die einer Mittelfraktion vom $Sdp._{12}$ 170—173°. Die α-Fraktion zeigte die für das β-Tetralon charakteristische Farbreaktion mit Natronlauge und Alkohol.

Darstellung des Δ^1-p-Menthenon-3-oxyds, XIII.

Die Methode von Weitz[1]) und die Angaben von Wienhaus und Schumm[2]) über das Verbenonoxyd wurden benutzt, um aus Δ^1-p-Menthenon-3 und Wasserstoffsuperoxyd das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd darzustellen. 15 g Δ^1-p-Menthenon-3 vom $Sdp._{15}$ 117—120° und der Dichte $d_{18} = 0{,}9375$ in 50 ccm Methylalkohol wurden mit 10 ccm n/4-Natronlauge gemischt und dazu nach dem Abkühlen auf 0° unter Rühren 25 ccm 15 prozent. Wasserstoffsuperoxyd hinzugegeben. Es traten rotbraune Färbung und Trübung auf, die aber nach vollständigem Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds verschwanden. Die Temperatur steigerte sich nach jedesmaligem Hinzufügen von Wasserstoffsuperoxyd von −2° auf +4°. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein Öl ab, das zum größten Teil im Wasser suspendiert blieb und sich nur zum geringen Teil zu Boden setzte.

Nach dem Aussalzen, Ausäthern und Trocknen mit Natriumsulfat wurde bei der Destillation das Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd vom $Sdp._{25}$ 138—145° und der Dichte $d_{15} = 0{,}9992$ gewonnen.

0,2001 g gaben 0,5216 g CO_2 und 0,1735 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$.		Gefunden:
C	71,4	71,09 %
H	9,5	9,69 „ .

[1]) Weitz, Ber. 54, 33 (1921).

[2]) Diss. Schumm, Göttingen 1922.

Einwirkung von Natriummalonester auf Benzalacetonoxyd.

3 g Benzalacetonoxyd[1]) wurden zu dem in absolutem Alkohol suspendierten Natriummalonester gegeben. Es trat sofort Selbsterwärmung ein. Die Masse wurde noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte sie vollständig. Nach dem Eintragen des Reaktionsproduktes in 5 prozent. Schwefelsäure, Ausäthern der Flüssigkeit, Trocknen des Auszuges mit Natriumsulfat, wurden bei der Destillation etwa 1,5 g eines etwas gelb gefärbten Öles vom Sdp_{20} 140 bis 150° neben Harzen erhalten. Die Analyse stimmte auf einen Lactonester $C_{15}H_{16}O_5$.

0,1436 g gaben 0,3418 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_5$:		Gefunden:
C	65,1	64,92 %
H	5,8	6,09 „ .

Einwirkung von Natriummalonester auf Δ^1-p-Menthenon-3-oxyd, XIII. Darstellung des Lactons eines Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanolmalonesters.

5 g Menthenonoxyd wurden mit 5,7 g Natriummalonester auf folgende Weise zur Umsetzung gebracht.

Der beinahe trockene Natriummalonester wurde bis zum Schmelzen erhitzt. Das Menthenonoxyd wurde in kleinen Mengen hinzugegeben und die Masse 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten schied sich eine vollkommen feste Masse ab, die nach dem oben erwähnten Verfahren weiter verarbeitet wurde.

Bei der Destillation wurden unter 23—25 mm Druck eine Fraktion bis 122°, die andere von 155—170° (2 g) aufgefangen. Zur Analyse kam eine Fraktion 164—166° von der Dichte $d_{17} = 1{,}085$.

0,1929 g gaben 0,4533 g CO_2 und 0,1360 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_5$:		Gefunden:
C	63,8	64,1 %
H	7,8	7,88 „ .

[1]) Weitz, Ber. 54, 33 (1921).